

環境分野・食品分野の 安全・安心を支える元素分析 —原子吸光光度計「ZA3000シリーズ」—

Elemental Analysis Technology for Safety and Security in Environmental and Food Applications

甲田 公良 坂元 秀之 白崎 俊浩

Kohda Kimiyoshi Sakamoto Hideyuki Shirasaki Toshihiro

近年、人の生活と密接な関係にある大気、土壌、河川、海水などの自然環境は、一部の国において維持・改善されているものの、地球規模の視点で見た場合には、多くの課題が残されている。特に新興国では、急激な発展に伴い、多くの汚染物質が生活圏に放出されているとの報道もなされ、対策が急務と考えられる。日立グループは、主に金属元素の濃度をより高感度・高精度に分析できる原子吸光光度計を提供しており、環境分野や食品分野の安全・安心に関わる金属元素の濃度測定・分析に活用されている。

1. はじめに

土壌や海水など塩を高濃度で含有する試料は、これらに由来するバックグラウンド吸収（光源から射出される分析線の光が、目的とする金属元素以外の物質により吸収・散乱されること）のため、見かけ上、目的元素の吸光度が高くなり、正確な定量値の算出ができない。これを補正するため、装置には連続スペクトル光源補正方式、自己反転補正方式、ゼーマン分裂補正方式といったバックグラウンド補正機能が搭載されている。株式会社日立ハイテクノロジーズの原子吸光光度計は、世界に先駆けて偏光ゼーマン法による補正方式を採用して高い評価を受けている（図1、

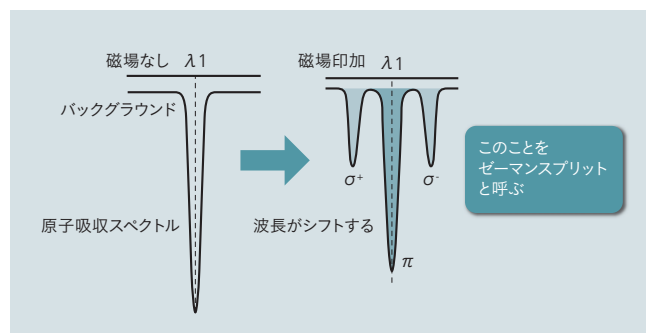


図1 | ゼーマン効果

原子化部に磁石を配置し、原子蒸気に磁場を加えると原子蒸気の吸収スペクトルが分裂するとともに偏光特性を示す。

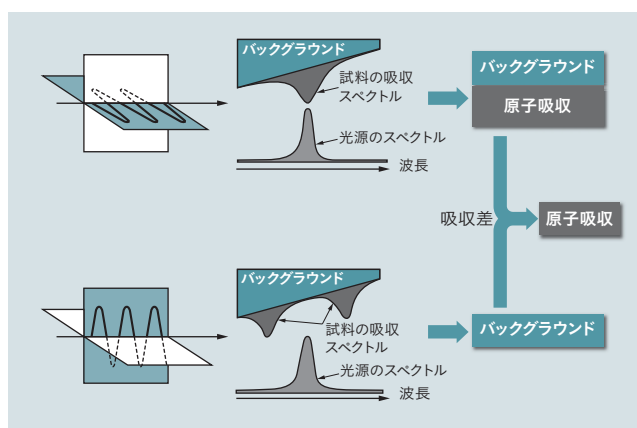


図2 | 偏光ゼーマン法の原理

バックグラウンドは磁場の影響を受けず、分裂や偏光特性を示さない。この現象を利用してバックグラウンドを補正する。

図2参照)。現在では多くのメーカーがゼーマン分裂補正を使用するに至っているが、グラファイトファーンネスを用いた原子化法に加え、日立ハイテクノロジーズではフレーム原子化法でも、偏光ゼーマン法による補正方式を採用している。

2012年に発売した原子吸光光度計「ZA3000シリーズ」には、前述したバックグラウンド補正方式に加えて、さらに高感度・高精度に分析するための新機能が搭載された。その1つが、グラファイトファーンネス分析において専用キュベットを用い、簡便で高精度な測定などユーザーの使い勝手を向上させた独自技術「ツインインジェクションテクノロジー」である。

ここでは、原子吸光法による元素分析技術の1つであるツインインジェクションテクノロジーとその分析例およびフレーム原子吸光法の分析例について述べる。

2. ツインインジェクションテクノロジー

グラファイトファーンネス原子吸光法では、一般にキュ



図3 | 原子吸光度計

フレーム/グラファイトファーネス両用機 (ZA3000) を (a) に、グラファイトファーネス専用機 (ZA3700) を (b) に示す。フレームと比較してグラファイトファーネスは高感度測定が可能である。

ベット内に注入する試料量を増加させることによって感度の向上を図っている。しかし、試料の注入量の増大に伴ってキューベットの乾燥時間を長く設定する必要があった。ツインインジェクションテクノロジーはこれを改善し、分析のスループット向上が可能となった。この機能は、図3に示すフレーム/グラファイトファーネス両用機 (ZA3000) およびグラファイトファーネス専用機 (ZA3700) で使用することができる。

ツインインジェクション専用キューベット「パイロチューブD HR」を図4に示す。試料注入孔が1か所である従来のキューベットに対して、2か所の試料注入孔を設けている。

ツインインジェクションテクノロジーと従来のキューベットの試料注入方法を図5に示す。従来のキューベットは試料を1か所にサンプリングするため、熱源であるキューベットと試料液滴の接触面積が狭く、大容量試料を注入すると、測定のための試料乾燥時間を長くとる必要があった。ツイン

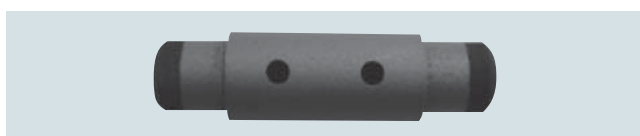


図4 | グラファイトキューベット

ツインインジェクションテクノロジー専用キューベットの外観を示す。試料の注入孔を2か所設け、大容量試料の測定において、乾燥時間を短縮することが可能である。

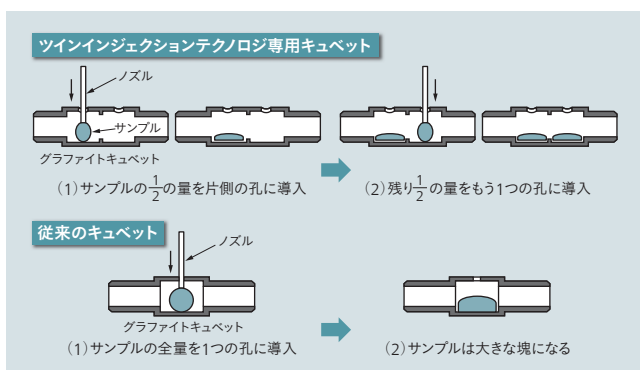


図5 | 各種キューベットの試料注入方法

従来のキューベットは試料注入孔が1つであるのに対し、ツインインジェクションテクノロジー専用のキューベットは試料注入孔を2つ備えている。試料を半分ずつ注入するためキューベット表面との接触面積が広がり、効率よく試料を乾燥させることが可能である。

インジェクションテクノロジーでは、試料を2か所に分けてサンプリングすることから、キューベットと試料液滴の接触面積が従来のキューベットに比べて相対的に広くなり、効率よく試料に熱が伝えられ、乾燥時間を短縮することができる。したがって、試料注入量を増加しても、従来と同様な分析時間で測定が可能である。

3. 分析例

3.1 河川水中のアンチモン分析

アンチモン (Sb) は、原子番号51、原子量121.76、周期律表15族に属する窒素族元素である。自然界に存在する元素で、クラーク数^(*)は $2 \times 10^{-5} \%$ である。また、アンチモンおよびその化合物の環境中への排出源としては、自然由来と人為由来がある。

このうち、自然由来としては土壌、火山の噴火、海水などが挙げられ、人為由来としては非鉄金属の採鉱、精錬および精製、石炭火力発電所における石炭の燃焼および廃棄物や汚泥の焼却などが挙げられる。アンチモンおよびその化合物の環境中への排出は、自然由来よりも、人為的由来の方が圧倒的に多いことが報告されている。また、アンチモンおよびその化合物の環境中の生物に対する毒性影響については、少ないと報告¹⁾されているが、継続的な監視が必要とされている。現時点では、厚生労働省が定める水質基準²⁾の指針値は0.002 mg/Lである。

われわれはこの指針値の $\frac{1}{10}$ である0.0002 mg/L (0.2 $\mu\text{g/L}$) レベルのアンチモンの分析をグラファイトファーネス原子吸光法のツインインジェクションテクノロジーを用いて試みた。試料は公益社団法人日本分析化学会の河川水認証標準物質JSAC0301-3bを用いた。アンチモンの分析条件を表1に示す。

(*) 地下16 km までの岩石圏に水圏と気圏を加えた範囲における元素の存在比度を示す。

表1 | アンチモンの分析条件

装置条件を上段に、温度プログラムを下段に示す。

項目	条件
バックグラウンド補正	偏光ゼーマン補正法
測定波長	217.6 nm
スリット幅	0.4 nm
キューベット種類	パイロチューブD HR
試料注入量	35 $\mu\text{L} \times 2$ (70 μL)
マトリックス修飾剤	1,000 mg/L Pd-Mg (5 $\mu\text{L} \times 2$, 後添加)

測定段階	開始温度 (°C)	終了温度 (°C)	時間 (秒)	ガス流量 (mL/分)
乾燥 1	50	110	40	200 mL/分 (ノーマル)
乾燥 2	110	300	20	200 mL/分 (ノーマル)
灰化	800	800	20	200 mL/分 (ノーマル)
原子化	2,300	2,300	2	0 mL/分 (ノーマル)
クリーン	2,800	2,800	4	200 mL/分 (ノーマル)
冷却	0	0	10	200 mL/分 (ノーマル)

河川水試料をキュベットに35 μL ずつ2か所に分けて注入した(全量70 μL)。また、試料導入後、マトリックス修飾剤として1,000 mg/Lパラジウム—マグネシウム溶液を5 μL ずつ2か所に分けて注入した(全量10 μL)。従来のキュベットを用いて0.2 $\mu\text{g/L}$ レベルのアンチモンを分析する場合は、試料注入、乾燥を繰り返し、試料注入量を増やす加熱濃縮を行う必要がある。この方法の場合、乾燥過程を繰り返し実施するため、加熱濃縮の回数に応じて測定時間が長くなる。しかし、ツインインジェクションテクノロジーでは一度の乾燥過程で大容量の試料を短時間で乾燥できることから、ここで示した測定において従来のキュベットを用いて分析した場合と比べ、分析時間を約30%短縮できた。

河川水試料とそれに濃度が0.2 $\mu\text{g/L}$ となるようにアンチモンを添加した試料を測定し、分析の信頼性を確認するため添加回収試験を行った。測定プロファイルを図6に、作成したアンチモンの検量線を図7にそれぞれ示す。測定方法には検量線法を用い、相関関係は0.9992と良好であった。

この検量線を用いて河川水試料を分析した結果を表2に示す。河川水試料ではアンチモンは不検出(検出下限値は0.06 $\mu\text{g/L}$)であったが、アンチモン0.2 $\mu\text{g/L}$ を添加した試

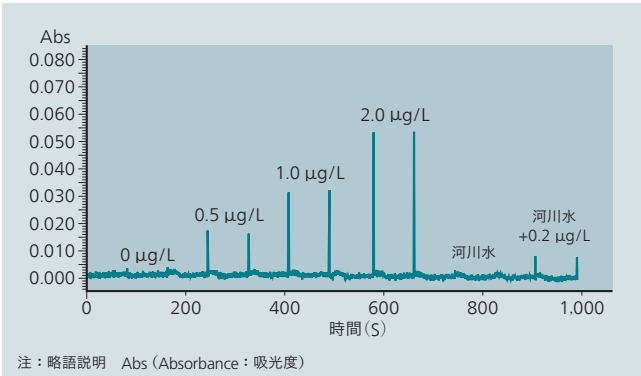


図6 | 河川水のアンチモン測定プロファイル

検量線用標準溶液として0 $\mu\text{g/L}$ 、0.5 $\mu\text{g/L}$ 、1.0 $\mu\text{g/L}$ 、2.0 $\mu\text{g/L}$ を、測定試料として河川水、河川水+0.2 $\mu\text{g/L}$ をおのおの2回ずつ測定する。

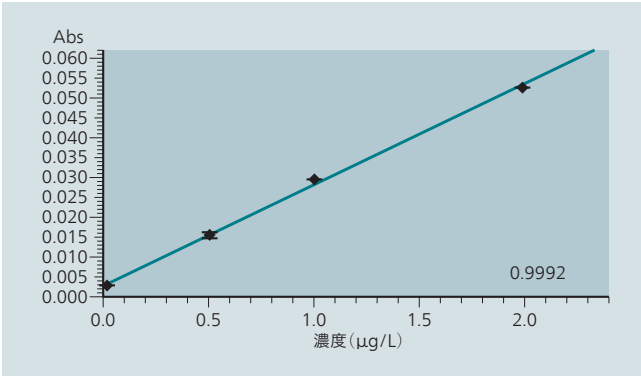


図7 | アンチモンの検量線

図6の測定結果から濃度測定用の検量線を作成した。右下の0.9992は相関係数を示す。

表2 | 河川中のアンチモンの分析結果

河川水標準物質に一定量(0.2 $\mu\text{g/L}$)のアンチモンを添加した試料を測定し、分析結果の信頼性を確認した。

試料名	測定値 ($\mu\text{g/L}$)	回収率 (%)
河川水	ND (定量下限値以下)	—
河川水+0.2 $\mu\text{g/L}$	0.20 $\pm$ 0.001	100

料の測定値は0.20 $\pm$ 0.001 $\mu\text{g/L}$ となり、回収率も100%と良好であった。

3.2 米中のカドミウム(Cd)測定

カドミウム(Cd)は原子番号48で地球上に遍在する元素であり、鉱物中や土壌中などに存在する重金属である。わが国は、火山による影響や歴史的な鉱山開発などによって土壌中のカドミウムレベルが比較的高く、農産物中のカドミウム濃度が高くなる地域が散見されている。日本国内では、1970年から食品衛生法に基づく基準が策定され、規制されてきた。現在では、食の安全を守るため「玄米および精米で0.4 ppm以下」³⁾と定められている。

ここでは米中のカドミウムをフレイム原子吸光法で測定した例を紹介する。米の環境標準物質はNIES (National Institute for Environmental Studies) CRM (Certified Reference Material) No.10 Rice Flour-unpolishedを用いた。カドミウムの分析条件を表3に示す。

試料2 gを採取し、1 mol/L塩酸20 mlで1時間振とう

表3 | カドミウムの分析条件

主な装置設定項目を示す。

項目	条件
バックグラウンド補正	偏光ゼーマン補正法
測定波長	228.8 nm
スリット幅	1.3 nm
バーナーヘッド	標準バーナー
フレイムの種類	Air-C ₂ H ₂
燃料ガス流量	1.8 L/分
助燃ガス流量	15.0 L/分

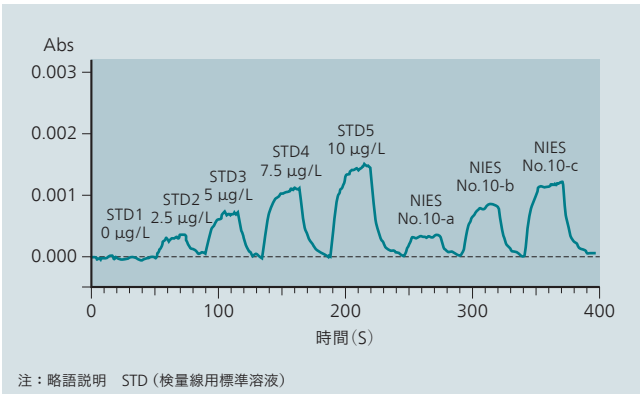


図8 | 米のカドミウム測定プロファイル

検量線用標準溶液として0 $\mu\text{g/L}$ 、2.5 $\mu\text{g/L}$ 、5 $\mu\text{g/L}$ 、7.5 $\mu\text{g/L}$ 、10 $\mu\text{g/L}$ 、測定試料としてNIES (National Institute for Environmental Studies) CRM (Certified Reference Material) No.10-a、10-b、10-cをおのおの5秒 $\times$ 2回ずつ測定した。

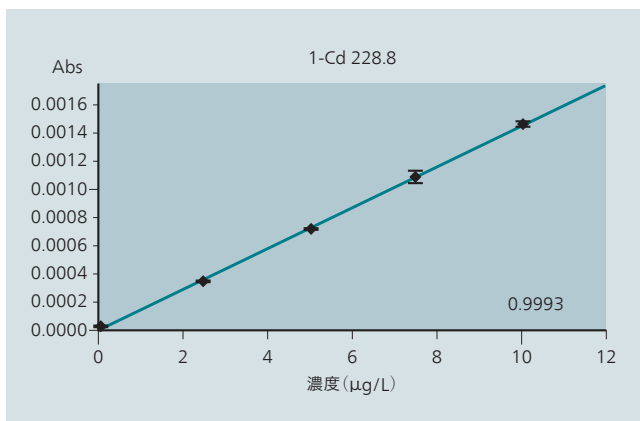


図9 | カドミウムの検量線

図8の測定結果から濃度測定用の検量線を作成した。右下の0.9993は相関係数を示す。

表4 | 米中のカドミウムの測定結果

測定した標準物質の認証値と測定値を比較した。

試料名	測定結果 (μg/g)	認証値 (μg/g)
No.10-a	0.025±0.001	0.023±0.003
No.10-b	0.310±0.014	0.32±0.02
No.10-c	1.765±0.039	1.82±0.06

(shaking) した。ろ過した溶液を測定試料として、測定結果と認証値を比較した。測定プロファイルを図8に、作成したカドミウムの検量線を図9にそれぞれ示す。測定方法には検量線法を用い、相関関係は0.9993と良好であった。この検量線を用いて米試料を分析した結果を表4に示す。3つの米の環境標準物質 (No.10-a, No.10-b, No.10-c) は、いずれも認証値とよく一致し、良好な結果であった。No.10-aは、基準値0.4 ppm (0.4 μg/g) の $\frac{1}{16}$ 程度の濃度であり、この濃度レベルのカドミウム分析においても精度よく測定できることが分かった。

4. おわりに

ここでは、原子吸光法による元素分析技術の1つであるツインインジェクションテクノロジーとその分析例およびフレイム原子吸光法の分析例について述べた。

グラフアイトファーンズ原子吸光法においてツインインジェクションテクノロジーを用いた河川水試料中のアンチモンの分析を紹介した。感度を向上させる場合、従来法では測定試料の導入量の増加に伴い、試料の乾燥時間を長くする必要があるが、ツインインジェクションテクノロジーを用いることにより、これを改善することができた。また、フレイム原子吸光法による米中のカドミウムの分析では、数μg/Lレベルのカドミウムを簡便かつ精度よく分析することができた。

法規制の改正などから、今後も微量元素の分析ニーズは高くなると考えられており、ツインインジェクションテクノロジーなど原子吸光度計の新機能は高感度化ツールとして、活用度が高いと考えられる。

参考文献

- 1) 化学物質の初期リスク評価書, Ver.1.0, No.132, 化学物質排出把握管理促進法政令番号: 1-25 (2008.11)
- 2) 水質基準に関する省令 (平成15年5月30日厚生労働省令第101号)
- 3) 厚生労働省医薬食品局食品安全部: 0408第2号

執筆者紹介



甲田 公良

1989年日立計測エンジニアリング株式会社入社, 株式会社日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部 科学・医用システム設計開発本部 分析システム設計部 所属
現在, 分析システム設計部にて応用技術開発に従事
日本分析化学会会員



坂元 秀之

1998年日立計測エンジニアリング株式会社入社, 株式会社日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部 科学・医用システム設計開発本部 アプリケーション開発部 所属
現在, アプリケーション開発部にて元素分析技術開発に従事
日本分析化学会会員 (関東支部幹事)



白崎 俊浩

1988年日立計測エンジニアリング株式会社入社, 株式会社日立ハイテクノロジーズ 科学・医用システム事業統括本部 科学・医用システム設計開発本部 アプリケーション開発部 所属
現在, アプリケーション開発部にて元素分析技術開発に従事
理学博士
日本分析化学会会員